

31

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-163006

(43)Date of publication of application : 15.07.1991

(51)Int.Cl.

A01N 25/14

(21)Application number : 02-198342

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.1990

(72)Inventor : OGAWA MASAO  
OTSUBO TOSHIRO  
TSUDA SHIGENORI

(30)Priority

Priority number : 40120155

Priority date : 02.08.1989

Priority country : JP

## (54) GRANULAR HYDRATING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a granular hydrating agent having excellent disintegrating and dispersing properties in water and storage stability by granulating a mixture containing a raw material of agricultural chemical having melting point being within a specific range, burned article of silica produced by wet method and surfactant by wet granulating method or dry granulating method.

CONSTITUTION: A mixture containing one or more kind of materials selected from (A) 5-50wt.% raw material for agricultural chemical having  $\leq 70^{\circ}\text{C}$  melting point, (B) 4-40wt.% burned article (burning temperature is preferably  $800-900^{\circ}\text{C}$ ) of silica produced by wet method, preferably having  $\leq 5\text{wt.}\%$  equilibrium water content,  $\leq 5\mu\text{m}$  grain size and 2.0-3.5cc/g oil absorption amount of linseed oil, (C) 5-30wt.% surfactant, preferably anionic or nonionic surfactant and as necessary (D) one or more kind of solvent, water soluble carrier and mineral carrier is granulated according to wet extrusion granulating method or dry granulating method to provide the granular hydrating agent having 200-2000 $\mu\text{m}$ , especially 250-1500 $\mu\text{m}$  grain size.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-163006

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>  
A 01 N 25/14識別記号 庁内整理番号  
6742-4H

⑬ 公開 平成3年(1991)7月15日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全12頁)

⑭ 発明の名称 顆粒状水和剤

⑮ 特 願 平2-198342

⑯ 出 願 平2(1990)7月25日

優先権主張 ⑰ 平1(1989)8月2日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 平1-201559

⑳ 発 明 者 小 川 雅 男 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社  
内㉑ 発 明 者 大 坪 敏 朗 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社  
内㉒ 発 明 者 津 田 重 典 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社  
内

㉓ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉔ 代 理 人 弁理士 諸石 光熙 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

顆粒状水和剤

## 2. 特許請求の範囲

(1) 融点が70℃以下である農薬原体、湿式法シリカの焼成品および界面活性剤を必須成分として含有し、さらに溶媒、水溶性担体および鉱物質担体から選ばれる1種以上を含有してもよい混合物を、湿式押出造粒法または乾式造粒法で造粒することにより得られる顆粒状水和剤。

(2) 全組成物重量に対して農薬原体が5～50重量%、湿式法シリカの焼成品が4～40重量%、界面活性剤が5～80重量%である請求項1に記載の顆粒状水和剤。

(3) 農薬原体として融点が70℃以下である農薬原体に加え融点が71℃以上である農薬原体を用いることにより得られる請求項1に記載の顆粒状水和剤。

(4) 全組成物重量に対して融点が70℃以下で

ある農薬原体が5～50重量%、融点が71℃以上である農薬原体が0.1～60重量%、湿式法シリカの焼成品が4～40重量%、界面活性剤が5～80重量%である請求項8に記載の顆粒状水和剤。

## 8. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、水中崩壊分散性と保存安定性とに優れた顆粒状水和剤に関するものである。

## &lt;従来の技術および解決すべき課題&gt;

通常、農薬は有効成分を容易にかつ効率的に散布して、その効力を最大限に発揮させるために種々の剤型に製剤されて使用されている。

その中で、水和剤は高濃度に農薬原体を含有させることができるが、散布液の調整の際など取り扱い時に粉立ちが生じるという問題および見かけ比重が一定していないために容量計量が困難であるという問題があった。

一方、室温で固体の農薬原体が顆粒状水和剤に製剤化し得ることはすでに知られている。し

かしながら、例えばピレスロイドや有機リン系殺虫剤のような、融点が70℃以下の農薬原体を顆粒状水和剤に製剤化する際にはいくつかの問題点があった。

すなわち、室温で液状の農薬原体を顆粒状の水和剤化することは難しく、さらに室温で半固形状の農薬原体においても同様の困難性のみならずたとえ顆粒状水和剤が得られたとしても得られた製剤品の保存安定性や水中崩壊分散性においても問題があった。さらに、融点が70℃以下の農薬原体と融点が71℃以上の農薬原体を含む混合製剤においても同様の問題があった。しかし、本願の方法によればこれら融点が70℃以下の農薬原体を含む場合においても優れた顆粒状農薬水和剤が得られるものである。

尚、ここでいう融点が70℃以下の農薬原体は必ずしも単一の化合物を意味するものではなく、二種以上の化合物からなる混合物の場合も含んでいる。その場合は該混合物の融点が70℃以下であるものを対象としている。

本発明において用いられる湿式法シリカの焼成品としては、例えばトクシール®(徳山曹達社製)、カップレックス®(塩野義製薬社製)、ニップシール®(日本シリカ社製)、Ultrasil®(Degussa社製)等の合成含水酸化珪素(湿式法シリカ)を700~900℃、~~700~900℃、またはそれ以上~~で焼成したものが用いられる。また、市販のカープレックス®CS-5、カープレックス®CS-7等を用いてもよい。

該湿式法シリカの焼成品としては、平衡水分含量が5%以下で、平均粒子径が5μm以下であり、アamani油の吸油量が2.0~3.5cc/gであることが好ましい。

該湿式法シリカの焼成品の添加量は液分(融点が70℃以下の農薬原体、液体の界面活性剤および必要により添加された溶媒からなる)に対して通常50~200重量%、~~好ましくは70~150重量%~~、好ましくは70~150重量%であり、全組成物重量に対して4~40重量%が好ましい。

＜課題を解決するための手段＞

本発明者らは、融点が70℃以下である農薬原体で、優れた顆粒状水和剤を得るために種々検討を重ねた結果、(a)融点が70℃以下である農薬原体、(b)湿式法シリカの焼成品および(c)界面活性剤を必須成分として含有し、さらに(d)溶媒、(e)水溶性担体および(f)鉱物質担体から選ばれる1種以上を含有してもよい混合物を、湿式押出造粒法または乾式造粒法で造粒することにより得られる顆粒状水和剤が、水中崩壊性、水中分散性、保存安定性が良好で、かつ粒子の剝離や破壊等の問題のない優れた顆粒状水和剤であることを見出し本発明を完成した。

また、融点が70℃以下の農薬原体に融点が71℃以上の農薬原体を混合した場合も、上記と同様に物性の優れた顆粒状水和剤が得られることを見出した。

本発明の顆粒状水和剤の粒径は通常200~2000μm、好ましくは250~1500μmである。

本発明において用いられる界面活性剤としては、農薬原体、湿式法シリカの焼成品等を乳化および分散させ得るものが用いられ、例えばアルキルアリアルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、ジアルキルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル硫酸エステル塩、カルボキシル基を有する共重合体のアルカリ金属塩、脂肪酸塩等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル等のノニオン性界面活性剤等を挙げることができる。また、必要に応じてカチオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤等を用いてもよい。

これらの界面活性剤は、一種単独でまたは二種以上を混合して用いられる。

用いられる界面活性剤の量は、全組成物重量に対して通常8～40重量%、好ましくは5～80重量%、より好ましくは6～20重量%である。

また、農業原体の融点が0～70℃の範囲である場合は、製造時の粘度を下げ、さらに低温で保存した際の原体の結晶化を防ぐために、必要により溶媒を加えてもよい。該溶媒としては、通常不揮発性または低揮発性の有機溶媒が用いられる。このような粘度調節および原体の結晶化防止の目的で用いられる溶媒としては、農業原体と均一に混合するもの、例えばフェニルキシリルエタン等の芳香族炭化水素類、ケトン類、植物油、鉱物油、流動パラフィン、平均分子量200～600程度の室温で液状を呈するポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコールメチルエーテルなどのグリコールエーテル類およびそのアセテート等が挙げられ、特にフェニルキシリルエタン、グリコールエーテル類およびそのアセテートが

好ましい。

該溶媒の添加量は農業原体に対して通常10～1000重量%、好ましくは80～200重量%である。また、農業原体の融点が0℃以下の場合でも、製造時の粘度を下げるため、必要により前述の溶媒を加えてもよい。

さらに、本発明において農業原体、湿式法シリカの焼成品、界面活性剤等を混合する際に、水溶性担体、鉱物質担体等を加えてもよく、用いられる水溶性担体としてはヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、メチルエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム等の水溶性高分子や尿素、乳糖、硫酸、シロ糖、食塩、芒硝などが挙げられ、鉱物質担体としてはカオリンクレー、珪藻土、酸性白土、タルク、炭酸カルシウム、アタパルジャイトなどが挙げられる。

これら水溶性担体や鉱物質担体を添加する場

合、その添加量は通常、全組成物中0.1～85重量%、好ましくは0.5～20重量%である。

尚、本発明の顆粒状水和剤には、農業原体、湿式法シリカの焼成品、界面活性剤、溶媒、水溶性担体、鉱物質担体の他に安定化剤、効力増強剤、着色剤、香料、ビルダー等を適宜加えることもできる。

本発明の顆粒状水和剤は、有害生物の防除または植物生長の調節に用いられる。

本発明の顆粒状水和剤は、水で適当な希釈倍率に希釈して使用される。水で希釈する場合の希釈倍率は、農業原体の種類、対象有害生物の種類、対象作物、処理時期、処理方法などにより異なるため一概には言えないが、通常20倍から<sup>0</sup>1,000倍である。

本発明で用いられる融点が70℃以下の農業原体の具体例を次に示すが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

#### 化合物番号

#### 化合物名

- (1) α-シアノ-8-フェノキシベンジル 2-(4-クロロフェニル)-3-メチルブチラート
- (2) (S)-α-シアノ-8-フェノキシベンジル (S)-2-(4-クロロフェニル)-3-メチルブチラート
- (3) α-シアノ-8-フェノキシベンジル 2,2,8,8-テトラメチルシクロプロパンカルボキシラート
- (4) 8-フェノキシベンジル 3-(2,2-ジクロロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート
- (5) 8-フェノキシベンジル クリサンテマート
- (6) α-シアノ-8-フェノキシベンジル 8-(2,2-ジクロロビニル)-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート
- (7) α-シアノ-8-(4-プロモフェ

- ノキシ)ベンジル 8-(2, 2-ジクロロビニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート
- (8) α-シアノ-8-(4-フルオロフェノキシ)ベンジル 8-(2, 2-ジクロロビニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート
- (9) α-シアノ-8-(8-ブロモフェノキシ)ベンジル 8-(2, 2-ジクロロビニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート
- (10) α-シアノ-8-(4-クロロフェノキシ)ベンジル 8-(2, 2-ジクロロビニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート
- (11) α-シアノ-8-フェノキシベンジルクリサンチマート
- (12) α-シアノ-8-(4-ブロモフェノキシ)ベンジル 2-(4-クロロフェニル)-8-メチルブチラート
- クロロビニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート
- (20) α-シアノ-8-フェノキシベンジル 2-(2-クロロ-4-トリフルオロメチルアニリノ)-8-メチルブチラート
- (21) α-シアノ-8-フェノキシベンジル 2-(4-ジフルオロメトキシフェニル)-8-メチルブチラート
- (22) α-シアノ-(5-フェノキシ-2-ピリジル)メチル 8-(2, 2-ジクロロビニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシラート
- (28) α-シアノ-8-フェノキシベンジル 2, 2-ジメチル-8-(1, 2, 2, 2-テトラブロモエチル)シクロプロパンカルボキシラート
- (24) α-シアノ-8-フェノキシベンジル 2, 2-ジメチル-8-(1, 2-ジクロロ-2, 2-ジブロモエチル)シクロプロパンカルボキシラート
- (18) α-シアノ-8-(8-ブロモフェノキシ)ベンジル 2-(4-クロロフェニル)-8-メチルブチラート
- (14) α-シアノ-8-(4-クロロフェノキシ)ベンジル 2-(4-クロロフェニル)-8-メチルブチラート
- (15) α-シアノ-8-(4-フルオロフェノキシ)ベンジル 2-(4-クロロフェニル)-8-メチルブチラート
- (16) α-シアノ-8-フェノキシベンジル 2-(4-ブロモフェニル)-8-メチルブチラート
- (17) α-シアノ-8-フェノキシベンジル 2-(4-tert-ブチルフェニル)-8-メチルブチラート
- (18) α-シアノ-8-フェノキシベンジル 2-(8, 4-メチレンジオキシフェニル)-8-メチルブチラート
- (19) α-シアノ-(4-フルオロ-8-フェノキシ)ベンジル 8-(2, 2-ジ
- (25) α-シアノ-8-フェノキシベンジル 1-(4-エトキシフェニル)-2, 2-ジクロロシクロプロパンカルボキシラート
- (26) α-シアノ-8-フェノキシベンジル 2, 2-ジメチル-8-(2-クロロ-8-トリフルオロメチルビニル)シクロプロパンカルボキシラート
- (27) 2-(4-エトキシフェニル)-2-メチルプロピル 8-フェノキシベンジル エーテル
- (28) 8-フェノキシベンジル 2-(4-エトキシフェニル)-8, 8, 8-トリフルオロプロピル エーテル
- (29) 2-メチル-8-フェニルベンジル (1R, トランス)-2, 2-ジメチル-8-(2-クロロ-2-トリフルオロメチルビニル)シクロプロパンカルボキシラート
- (80) 2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4

- メチルベンジル (1 R, トランス)  
 -2, 2-ジメチル-8-(2-クロロ  
 -2-トリフルオロメチルビニル)シク  
 ロプロパンカルボキシラート  
 (81) 8, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル  
 イミドメチル クリサンテマート  
 (82) 8, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル  
 イミドメチル (1 R)-クリサンテマ  
 ート  
 (83) 8-アリル-2-メチル-4-オキソ  
 シクロペント-2-エンイル クリサン  
 テマート  
 (84) 8-アリル-2-メチル-4-オキソ  
 シクロペント-2-エンイル (1 R)  
 -クリサンテマート  
 (85) (S)-2-メチル-4-オキソ-8  
 -(2-プロピニル)シクロペント-2  
 -エンイル (1 R)-クリサンテマ  
 ート  
 (86) 1-エチニル-2-メチル-2-ペン  
 -4-(メチルチオ)フェニル)ホスホ  
 ロチオエート  
 (45) O-(4-プロモ-2, 5-ジクロロ  
 フェニル)-O, O-ジエチルホスホ  
 ロチオエート  
 (46) 2-メトキシ-4 H-1, 8, 2-ペ  
 ンゾジオキサホスホリン-2-スルフィ  
 ド  
 (47) O, O-ジメチル-O-(2, 4, 5  
 -トリクロロフェニル)ホスホロチオエ  
 ート  
 (48) O, O-ジエチル-O-(8, 5, 6  
 -トリクロロ-2-ピリジル)ホスホ  
 ロチオエート  
 (49) O, O-ジメチル-O-(8, 5, 6  
 -トリクロロ-2-ピリジル)ホスホ  
 ロチオエート  
 (50) O-(4-プロモ-2, 5-ジクロロ  
 フェニル)-O, O-ジメチルホスホ  
 ロチオエート  
 テニル (1 R)-クリサンテマート  
 (37) 5-ベンジル-8-フリルメチル ク  
 リサンテマート  
 (88) 5-ベンジル-8-フリルメチル (1  
 R)-クリサンテマート  
 (89) O, O-ジメチル-O-(8-メチル  
 -4-ニトロフェニル)ホスホロチオエ  
 ート  
 (40) O, O-ジメチル-S-(1, 2-ジ  
 (エトキシカルボニル)エチル)ホスホ  
 ロジチオエート  
 (41) O, O-ジメチル-O-(4-シアノ  
 フェニル)ホスホロチオエート  
 (42) O, O-ジメチル-S-( $\alpha$ -エトキ  
 シカルボニルベンジル)ホスホロジチオ  
 エート  
 (43) O, O-ジエチル-O-(2-イソプ  
 ロビル-4-メチル-6-ピリミジニル)  
 ホスホロチオエート  
 (44) O, O-ジメチル-O-(3-メチル  
 (51) O, O-ジメチル-S-(N-メチル  
 カルバモイルメチル)ホスホロジチオエ  
 ート  
 (52) 2-sec-ブチルフェニル N-メチ  
 ルカーバメート  
 (53) 8-メチルフェニル N-メチルカー  
 バメート  
 (54) 8, 4-ジメチルフェニル N-メチ  
 ルカーバメート  
 (55) 2-イソプロポキシフェニル N-メ  
 チルカーバメート  
 (56) 5-エトキシ-8-トリクロロメチル  
 1, 2, 4-チアジアゾール  
 (57) O, O-ジイソプロビル-S-ベンジ  
 ル ホスホロチオレート  
 (58) O-エチル-S, S-ジフェニルジチ  
 オホスフェート  
 (59) ポリオキシシン  
 (60) プラストサイジン S  
 (61) 8, 4-ジクロロプロピオンアニリド

- (62) イソプロピル N-(3-クロロフェニル)カーバメート
- (63) エチル-ジ-n-プロピルチオカーバメート
- (64) 8-メトキシカルボニルアミノフェニル N-(8-メチルフェニル)カーバメート
- (65) 2-クロロ-(2, 6-ジエチル-N-メトキシメチル)アセトアニリド
- (66)  $\alpha, \alpha, \alpha$ -トリフルオロ-2, 6-ジニトロ-N, N-ジプロピル-p-トリジン
- (67) S-(4-クロロフェニル)メチル-N, N-ジエチルチオールカーバメート
- (68) S-エチルヘキサヒドロ-1H-アゼピン-1-カーボチオエート
- (69) N-ブトキシメチル-2-クロロ-(2, 6-ジエチルアセトアニリド)
- (70) O-エチル-O-(5-メチル-2-ニトロフェニル)-sec-ブチルホスホ

ロアミドチオエート

- (71) N-(クロロアセチル)-N-(2, 6-ジエチルフェニル)グリシン エチルエステル
- (72) 2-[1-メチル-2-(4-フェノキシフェノキシ)エトキシ]ピリジン

これらの農薬原体は全組成物中に通常5~50重量%、好ましくは10~40重量%含まれる。本発明において、全組成物重量に対する融点が70℃以下の農薬原体、有機溶媒および液体の界面活性剤からなる液分は、通常5~60重量%、好ましくは10~40重量%である。この液分が60重量%をこえると、吸油させる湿式法シリカの焼成品の添加量が減少し、これに伴って造粒前の混合物がウェットになり易く、この混合物を造粒することは困難である。またこの液分が5重量%未満では有効成分量が低いために、農薬を使用する上で効率的でなくなる。

本発明組成物においては、用途などにより融点が71℃以上の農薬原体を混合して用いても

良い。本発明で用いられる融点が71℃以上の農薬原体の具体例を次に示すが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

化合物番号

化合物名

- (73) (E)-1-(4-クロロフェニル)-4, 4-ジメチル-2-(1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イル)-1-ペンテン-8-オール
- (74) 1-(4-クロロフェニル)-4, 4-ジメチル-2-(1H-1, 2, 4-トリアゾール-1-イル)ペンテン-8-オール
- (75) N-(1, 1, 3-トリメチル-2-オキサ-4-インダニル)-5-クロロ-1, 8-ジメチルピラゾール-4-カルボキサミド
- (76) (RS)-2-プロモ-N-( $\alpha, \alpha$ -ジメチルベンジル)-8, 8-ジメチルブチルアミド
- (77) N-(3, 5-ジクロロフェニル)

-1, 2-ジメチルシクロプロパン-1, 2-ジカルボキシイミド

- (78) 1-(4-クロロフェニル)-3-(2, 6-ジフルオロベンゾイル)ウレア
- (79) 1-エチル-1, 4-ジヒドロ-6, 7-メチレンジオキシー-4-オキソ-3-キノリンカルボキシリックアシッド
- (80) (E)-1-(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4-ジメチル-2-(1, 2, 4-トリアゾール-1-イル)-1-ペンテン-8-オール
- (81) イソプロピル 3, 4-ジエトキシフェニルカーバメイト
- (82) N-[4-クロロ-2-フルオロ-5-{(1-メチル-2-プロピニル)オキシ}フェニル]-3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド
- (83) ペンチル 2-クロロ-4-フルオロ

—5—( ( 3 , 4 , 5 , 6-テトラヒドロ ) フタルイミド ) フェノキシアセテート

(84) 7-フルオロ-6-( ( 3 , 4 , 5 , 6-テトラヒドロ ) フタルイミド )-4-(2-プロピニル)-1,4-ベンゾキサジン-8(2H)-オン

これら融点が71℃以上の農薬原体を添加する場合、その添加量は全組成物中に通常0.1～60重量%、好ましくは1～50重量%<sup>であり、含まれ</sup>、全組成物重量に対する融点が70℃以下の<sup>農薬</sup>原体と融点が71℃以上の原体をあわせた全<sup>農薬</sup>原体の添加量は、通常5～65重量%、好ましくは10～50重量%である。

本発明の顆粒状水和剤は例えば次のようにして製造される。

融点が70℃以下の農薬原体を40～80℃に加温し、必要により溶媒を加え、これに湿式法シリカの焼成品を加えて吸油させる。さらに界面活性剤、必要により水溶性担体および/ま

機や乾式造粒機などで造粒する際に、高い圧力をかけるにもかかわらず、水中崩壊分散性の優れた良好な物性を有するものである。

#### <実施例>

以下、本発明を製造例および試験例にてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例のみに限定されるものではない。

尚、以下の製造例において、部は重量部を表す。また、化合物は前述の化合物番号で表す。

#### 製造例1

化合物(3)10部およびハイゾール® SAS-296(フェニルキシリルエタン、日石化学製有機溶媒)20部を約50℃に加温して混合した。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：カープレックス® CS-7(塩野義製薬製湿式法シリカの焼成品、平衡水分含量：1.80%、コールターカウンターによる平均粒子径：2.8μm、アamani油の吸油量：2.84cc/g)＝1：1の噴霧乾燥品(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの水溶液にカープレックス®

たは鉱物質担体を加えて混合した後、水またはポリマーの水溶液を加えて練合し、0.5～1.5mmのスクリーンのついた押出造粒機で押出造粒し、乾燥および整粒して顆粒状水和剤が得られる。また、上記混合物に水を加えて練合し、押出造粒するかわりに、水を加えずにそのままローラーコンパクター、ブリケッティングマシン等の乾式造粒機またはスラッグマシン(打錠機)を用いてシート状やピロー状造粒物またはスラッグとし、これを整粒機等で解砕または破壊して得ることができる。乾式造粒機を使用する場合は、回転ロール間に粉末組成物を入れ、80kg/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは50kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力をかける。

また、融点が71℃以上の農薬原体を含む場合は、上記の湿式法シリカの焼成品を加えた後に、該農薬原体の単独粉碎品または湿式法シリカの焼成品との混合粉碎品を加える以外は上記と同様の方法にて顆粒状水和剤が得られる。

尚、本発明の顆粒状水和剤は、湿式押出造粒

CS-7を分散後、スプレードライヤーで噴霧乾燥して粉末としたもの)20部、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のナトリウム塩8部、カープレックス® CS-7 15部およびα-含水乳糖8 1.5部を混合したものを加え、さらにヒドロキシプロピルセルロース(20℃で2%水溶液の粘度が8～10cpのもの)の5%水溶液10部を加えてよく練合した後、0.5mmのスクリーンの付いた横型押出造粒機(畑鉄工所製)で造粒し、60℃で10分間乾燥した後整粒して、粒径が1000～297μmの顆粒状水和剤を得た。

#### 製造例2

化合物(3)10部およびハイゾール® SAS-296 20部を約50℃に加温して混合した。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：カープレックス® CS-7＝1：1の噴霧乾燥品4部、GEROPON® SC-211(ローソ・ブーラン社製、カルボキシ基を有する共重合体のナトリウム塩)16部、カープレックス®



C S - 7 20部および $\alpha$ -含水乳糖29.5部を混合したものを加え、さらにヒドロキシプロピルセルロース(前述に同じ)の5%水溶液10部を加えてよく練合した後、0.5mmのスクリーンの付いた横型押出造粒機で造粒し、60℃で10分間乾燥した後整粒して、粒径が1000~297 $\mu$ mの顆粒状水和剤を得た。

#### 製造例8

製造例2において、0.5mmのスクリーンの代わりに0.9mmのスクリーンの付いた横型押出造粒機を使用した以外は製造例2と全く同様にして1410~850 $\mu$ mの顆粒状水和剤を得た。

#### 製造例4

化合物(8)15部およびハイゾール®SAS-296 80部を約50℃に加温して混合した。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：カープレックス®CS-7=1：1の噴霧乾燥品20部、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のナトリウム塩5部、カープレックス

顆粒状水和剤を得た。

#### 製造例6

化合物(3)20部およびソルフィットアセテート(クラレ製ポリプロピレングリコールエーテルの酢酸エステル)20部を約50℃に加温して混合した。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：カープレックス®CS-7=1：1の噴霧乾燥品20部、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のナトリウム塩3部、カープレックス®CS-7 20部および $\alpha$ -含水乳糖16.5部を混合したものを加え、さらにヒドロキシプロピルセルロース(前述に同じ)の5%水溶液10部を加えてよく練合した後、0.5mmのスクリーンの付いた横型押出造粒機で造粒し、40℃で10分間乾燥した後整粒して、粒径が1000~297 $\mu$ mの顆粒状水和剤を得た。

#### 製造例7

化合物(3)20部およびソルフィットアセテート25部を約50℃に加温して混合した。これ

にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：カープレックス®CS-7=1：1の噴霧乾燥品20部、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のナトリウム塩5部およびカープレックス®CS-7 29.5部を混合したものを加え、さらにヒドロキシプロピルセルロース(前述に同じ)の5%水溶液10部を加えてよく練合した後、0.5mmのスクリーンの付いた横型押出造粒機で造粒し、60℃で10分間乾燥した後整粒して、粒径が1000~297 $\mu$ mの顆粒状水和剤を得た。

#### 製造例5

化合物(8)15部およびハイゾール®SAS-296 80部を約50℃に加温して混合した。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：カープレックス®CS-7=1：1の噴霧乾燥品20部、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のナトリウム塩5部およびカープレックス®CS-7 29.5部を混合したものを加え、さらにヒドロキシプロピルセルロース(前述に同じ)の5%水溶液10部を加えてよく練合した後、0.5mmのスクリーンの付いた横型押出造粒機で造粒し、60℃で10分間乾燥した後整粒して、粒径が1000~297 $\mu$ mの

にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：カープレックス®CS-7=1：1の噴霧乾燥品20部、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のナトリウム塩3部、カープレックス®CS-7 22部および $\alpha$ -含水乳糖9.5部を混合したものを加え、さらにヒドロキシプロピルセルロース(前述に同じ)の5%水溶液10部を加えてよく練合した後、0.5mmのスクリーンの付いた横型押出造粒機で造粒し、40℃で10分間乾燥した後整粒して、粒径が1000~297 $\mu$ mの顆粒状水和剤を得た。

#### 製造例8

化合物(8)20部およびソルフィットアセテート80部を約50℃に加温して混合した。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：カープレックス®CS-7=1：1の噴霧乾燥品2部、GEROPON®SC-211 8部およびカープレックス®CS-7 89.5部を混合したものを加え、さらにヒドロキシプロピルセルロース(前述に同じ)の5%水溶液10部を加

えてよく練合した後、0.5 mm のスクリーンの付いた横型押出造粒機で造粒し、40℃で10分間乾燥した後整粒して、粒径が1000~297 μm の顆粒状水和剤を得た。

#### 製造例 9

化合物(3) 20部および Solvesso ㊟ 200 (エクソン化学社製アルキルナフタレン) 80部を約50℃に加温して混合した。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：カーブックス㊟ CS-7 = 1 : 1 の噴霧乾燥品 20部、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のナトリウム塩 8部およびカーブックス㊟ CS-7 27部を混合したものを加えてよく練合した後、0.5 mm のスクリーンの付いた横型押出造粒機で造粒し整粒して、粒径が1000~297 μm の顆粒状水和剤を得た。

#### 製造例 10

化合物(3) 10部およびハイゾール㊟ SAS-296 20部を約50℃に加温して混合した。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

で造粒し、40℃で10分間乾燥した後整粒して、粒径が1000~297 μm の顆粒状水和剤を得た。

#### 製造例 12

化合物(3) 10部およびハイゾール㊟ SAS-296 20部を約50℃に加温して混合した。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：カーブックス㊟ CS-7 = 1 : 1 の噴霧乾燥品 4部、GEROPON㊟ SC-211 16部、カーブックス CS-7 20部およびα-含水乳糖 26.5部を混合したものを加え、さらに化合物(30) 2.5部とカーブックス㊟ CS-7 0.5部の混合粉砕品を加えて良く混合した。次に、ヒドロキシプロピルセルロースの5%水溶液 10部を加えて良く練合した後、0.5 mm のスクリーンの付いた横型押出造粒機で造粒し、40℃で15分間乾燥した後整粒して、粒径が1000~297 μm の顆粒状水和剤を得た。

#### 比較例 1

化合物(3) 10部およびハイゾール㊟ SAS-

：カーブックス㊟ CS-7 = 1 : 1 の噴霧乾燥品 10部、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のナトリウム塩 8部、カーブックス㊟ CS-7 22部およびα-含水乳糖 85部を混合したものを加えてよく練合した後、ローラーコンパクターTF-MINI型(フロイント産業製乾式造粒機)を用いて150 kg/cm<sup>2</sup>の圧力で造粒してシート状造粒物とした後、乳鉢と乳棒を用いて解砕し整粒して、粒径が710~297 μm の顆粒状水和剤を得た。

#### 製造例 11

化合物(39) 40部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：カーブックス㊟ CS-7 = 1 : 1 の噴霧乾燥品 20部、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のナトリウム塩 3部、カーブックス㊟ CS-7 20部およびα-含水乳糖 16.5部を混合したものを加え、さらにヒドロキシプロピルセルロース(前述に同じ)の5%水溶液 10部を加えて良く練合した後、0.5 mm のスクリーンの付いた横型押出造粒機

296 20部を約50℃に加温して混合した。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：カーブックス㊟ <sup>(80)</sup>80 (塩野義製薬製の焼成されていないシリカ) = 1 : 1 の噴霧乾燥品(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの水溶液にカーブックス㊟ #80を分散後、スプレードライヤーで噴霧乾燥して粉末としたもの) 20部、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のナトリウム塩 3部、カーブックス㊟ #80 15部およびα-含水乳糖 31.5部を混合したものを加え、さらにヒドロキシプロピルセルロース(前述に同じ)の5%水溶液 10部を加えてよく練合した後、0.5 mm のスクリーンの付いた横型押出造粒機で造粒し、60℃で10分間乾燥した後整粒して、粒径が1000~297 μm の顆粒状水和剤を得た。

## 比較例 2

化合物(3) 10部およびハイゾール® SAS-296 20部を約50℃に加熱して混合した。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：カープレックス® 80=1：1の噴霧乾燥品4部、GEROPON® SC-211 16部、カープレックス® 80 20部およびα-含水乳糖29.5部を混合したものを加え、さらにヒドロキシプロピルセルロース（前述に同じ）の5%水溶液10部を加えてよく練合した後、

：1の噴霧乾燥品20部、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のナトリウム塩3部、カープレックス® 80 20部およびα-含水乳糖16.5部を混合したものを加え、さらにヒドロキシプロピルセルロース（前述に同じ）の5%水溶液10部を加えてよく練合した後、0.5mmφのスクリーンの付いた横型押出造粒機で造粒し、40℃で10分間乾燥した後整粒して、粒径が1000～297μmの顆粒状水和剤を得た。

## 比較例 5

化合物(3) 10部およびハイゾール® SAS-296 20部を約50℃に加熱して混合した。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：カープレックス® CS-7=1：1の噴霧乾燥品4部、GEROPON® SC-211 16部、カープレックス® CS-7 20部およびα-含水乳糖30部を混合したものを加えて、良く混合し水和剤を得た。

0.5mmφのスクリーンの付いた横型押出造粒機で造粒し、60℃で10分間乾燥した後整粒して、粒径が1000～297μmの顆粒状水和剤を得た。

## 比較例 3

化合物(3) 30部を約60℃に加熱し、これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：カープレックス® 80=1：1の噴霧乾燥品20部、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物のナトリウム塩3部、カープレックス® 80 20部およびα-含水乳糖26.5部を混合したものを加え、さらにヒドロキシプロピルセルロース（前述に同じ）の5%水溶液10部を加えてよく練合した後、0.5mmφのスクリーンの付いた横型押出造粒機で造粒し、60℃で10分間乾燥した後整粒して、粒径が1000～297μmの顆粒状水和剤を得た。

## 比較例 4

化合物(39) 40部にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム：カープレックス® 80=1

## 試験例 1

製造例1、2、3および比較例1、2、3で得られた各々の顆粒状水和剤約5gをアルミ箔袋中に封入し、0℃で30日または40℃で30日保存した。

製造直後および上記の保存試験後の各々の顆粒状水和剤について、以下に示す方法で溶解性（顆粒状水和剤が完全に崩壊、分散するまでのシリンダーの倒立回数）および懸垂率を測定した。

測定方法は次の通りである。

20℃の恒温水槽中に、3度硬水250mlの入った250ml容共栓付シリンダーを設置し、各々の顆粒状水和剤500mgを該シリンダー内に入れて2秒に1回の割合でシリンダーの倒立を繰り返し、顆粒状水和剤が完全に崩壊・分散するのに要するシリンダーの倒立回数を溶解性として表した。但し、シリンダーの倒立は最大30回とした。次に、シリンダーを20℃の恒温槽内静置し、15分後にシリンダー中央部が

ら各々25 ml サンプルングして水を蒸発させた後、ガスクロマトグラフィーにて農薬原体を分析して懸垂率を求めた。

結果を第1表および第2表に示す。

第 1 表

	溶 解 性 (回)		
	製 造 時	0℃30日後	40℃30日後
製造例1	4	11	5
製造例2	5	6	5
製造例3	15	20	19
比較例1	>30	>30	>30
比較例2	>30	>30	>30
比較例3	>30	>30	>30

第 2 表

	懸 垂 率 (%)		
	製 造 時	0℃30日後	40℃30日後
製造例1	89.7	81.6	83.7
製造例2	100.0	100.0	94.6
製造例3	97.1	96.9	87.3
比較例1	65.6	60.4	54.2
比較例2	70.7	64.3	61.4
比較例3	47.4	1.4	33.1

上表に示されるように、本発明の顆粒状水和剤は、溶解性および懸垂率に優れている。

## 試験例3

製造例1、2および3で得られた各々の顆粒状水和剤20gを250 ml 容ポリビン中に入れ、手で30回振盪した後、ポリビンの蓋を開けて粉立ちおよび粒子の破壊等を観察したところ、いずれの製剤も粉立ち、粒子の破壊や剥離はほとんど認められなかった。

一方、比較例5で得られた水和剤を用いて同様の試験をしたところ、著しい粉立ちが認められた。

## 試験例4

製造例2で得られた顆粒状水和剤および比較例5で得られた水和剤を100 ml 容円筒容器に100 ml 充てんして見掛け比重を測定した。これを各々5回繰り返した結果を第4表に示す。

上表に示されるように、本願の顆粒状水和剤は、溶解性、懸垂率、低温および高温での保存安定性に優れている。

## 試験例2

製造例4～11および比較例4で得られた製造直後の各々の顆粒状水和剤について、試験例1と同様に溶解性および懸垂率を測定した。

結果を第3表に示す。

第 3 表

	溶 解 性 (回)	懸 垂 率 (%)
製造例4	3	95.9
製造例5	7	89.8
製造例6	12	96.3
製造例7	5	94.2
製造例8	2	96.2
製造例9	8	81.7
製造例10	14	92.8
製造例11	7	87.6
比較例4	>30	53.5

第 4 表

	見 掛 け 比 重 ( $g/cc$ )				
	1 回 目	2 回 目	3 回 目	4 回 目	5 回 目
製造例2	0.54	0.54	0.54	0.54	0.54
比較例5	0.19	0.23	0.20	0.26	0.17

上表に示されるように、本発明の顆粒状水和剤は、見掛け比重が一定しているため希釈時に容量計量が可能であるが、対象の水和剤は見掛け比重のばらつきが大きく、容量計量は困難である。

## 参考例 (ナミハダニの防除効果試験)

適当数のナミハダニ (two-spotted spider mite: *Tetranychus urticae* Py-S 系統) をポット植えインゲンに接種し、4日間静置した。製造例2で得られた顆粒状水和剤を水で希釈して50 ppm a.i. および100 ppm a.i. の散布液を調製し、この薬液各々40 ml を上記ポット3個に均一に散布し、加温ハウスに保管した。

処理前、処理所定日数ごとに各ポットに寄生するダニ数を調査した。  
その結果を第5表に示す。

第 5 表

		ダニ類 / 3ポット					
	処理濃度	処理前	3日後	7日後	14日後	22日後	28日後
製造例2	50ppm	82	0	0	12	80	177
〃	100ppm	82	0	0	3	20	85
無処理	—	81	79	125	156	469	833

< 発明の効果 >

本発明の顆粒状水和剤は、水中崩壊性、分散性、懸濁性、保存安定性などの物性が良好で、  
粉立ち<sup>ケ</sup>がなく、容量計量が可能な優れた水和剤である。